

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-198554

(43)Date of publication of application : 08.10.1985

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 13/08

(21)Application number : 59-054409 (71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD
(22)Date of filing : 23.03.1984 (72)Inventor : SHIRASE AKIZO
TSUJITA KENJI
TAKAGIWA HIROYUKI
KOUNO MASANORI

(54) TONER FOR DEVELOPING OF ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND FORMATION OF IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease the flocculation of a toner or sticking of the toner to a device wall and to improve the shelf life of the toner by providing a thin film consisting of a heat-resistant high polymer material on the surface of nucleous particles thereby forming the toner for developing electrostatic latent image.

CONSTITUTION: A coloring agent and other toner components to be added according to need are bonded by a binder consisting preferably of a resin having $\geq 35^{\circ}$ C glass transition temp. to form nucleous particles. The entire part or part of the surface of such nucleous particles is coated with a thin film consisting of a heat-resistant high-polymer material having the glass transition temp. (more preferably $\geq 150^{\circ}$ C) higher than the glass transition temp. of the binder resin constituting the nucleous particles, by which the toner for developing electrostatic latent image is formed. An electrostatic latent image is developed by the developer contg. such toner and the toner image is fixed by a heat roller fixing method, by which the image is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-87127

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08				
	3 1 1			
B 0 1 J 13/02				
		9342-4D	G 0 3 G 9/08 3 6 5 B 0 1 J 13/02 L	
		審査請求 未請求 請求項の数10	OL (全 11 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-221592

(22) 出願日 平成6年(1994)9月16日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 今井 孝史

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 阿形 岳

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ヒートロール定着方式において、少量のフューザーオイルの使用又はフューザーオイルを使用せずに、オフセットを防止して定着させることができ、低温定着性に優れた電子写真用トナー組成物及びその製造方法を提供しようとするものである。

【構成】 結着樹脂と着色剤とシリコンオイルとシリコン変性樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナー組成物、及び、上記成分を芯物質とし、その周囲に設けた外殻とからなることを特徴とする電子写真用カプセルトナー組成物、その製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤とシリコンオイルとシリコン変性樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナー組成物。

【請求項2】 結着樹脂と着色剤とシリコンオイルとシリコン変性樹脂を含有する芯物質と、その周囲に設けた外殻とからなることを特徴とする電子写真用カプセルトナー組成物。

【請求項3】 シリコン変性樹脂が、ポリエステル・シリコン共重合体、シリコングラフトポリエステル、及び、ポリラクトン変性ポリシロキサンから選択された1以上の樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項4】 シリコン変性樹脂の重量平均分子量が、1000~100000の範囲にあることを特徴とする請求項3記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項5】 シリコン変性樹脂がシリコンオイルに対して、0.1~50重量%含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項6】 シリコンオイルの沸点が150℃以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項7】 シリコンオイルが、ジメチルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、及び、メチルフェニルシリコンオイルから選択された1以上のものであることを特徴とする請求項6記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項8】 シリコンオイルが結着樹脂に対して、1~30重量%含有することを特徴とする請求項6又は7記載の電子写真用トナー組成物。

【請求項9】 外殻が、ポリウレタン樹脂及び／又はポリウレタン樹脂、又は、エポキシウレタン樹脂及び／又はエポキシウレタン樹脂であることを特徴とする請求項2記載の電子写真用カプセルトナー組成物。

【請求項10】 結着樹脂、着色剤、シリコンオイル及びシリコン変性樹脂からなる芯物質を溶剤に溶解若しくは分散した後、第1のカプセル殻形成単量体を添加して混合物を形成し、該混合物を水性媒体中に分散して油性液滴を形成し、該油性液滴に存在する溶剤を系外に追い出すとともに、水中に存在する第2の殻形成単量体と液滴界面で重合させ、水中に存在する第2の殻形成単量体と液滴界面で重合させ、外殻を形成することを特徴とする電子写真用カプセルトナー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等において、静電潜像を現像するために用いられる電子写真用トナー組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真法を利用した複写機やプリンター等は、デジタル化、カラー化について著しい進歩を遂げている。フルカラー画像の場合、発色性を良好にし、低温定着性を実現するために、比較的低分子量の結着樹脂が用いられている。しかし、低分子量の結着樹脂を用い、ヒートロール定着方式で定着すると、ヒートロールにトナーが付着するオフセット現象が発生し易く、このオフセット現象を回避するために、シリコンオイル等のフューザオイルをヒートロールに供給する方式が採用されている。しかし、フューザオイルを使用する方式は、記録媒体である紙やOHPにフューザオイルを付着させ、手を汚し、複写物へのボールペン、鉛筆、サインペンなどの筆記性を低下させる。

【0003】 これらの欠点を解決するために、特開昭59-197048号公報では、結着樹脂と着色剤とを主成分とするトナーに対し、特定のシリコンオイルを含有させることにより、耐オフセット性を向上させる方法が提案された。また、特開昭63-271369号公報では、トナー表皮の軟化点温度を高くして、内核の軟化点を低くし、さらに、内核にシリコンオイルを含有させることにより、耐性オフセット性を向上させることが提案された。しかし、これらの方法は、シリコンオイルと結着樹脂の相溶性が悪く、シリコンオイルがトナー表面に移行して経時的にトナーがブロッキングしたり、帯電性が変化して画像を悪化するなどの問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、上記の問題点を解消し、ヒートロール定着方式において、少量のフューザオイルの使用又はフューザオイルを使用せずに、オフセットを防止して定着させることができる電子写真用カラートナー組成物を提供しようとするものである。

【0005】 本発明の他の目的は、低い温度で定着発色できる電子写真用トナー組成物を提供することにある。さらにまた、経時的にトナーブロッキングが生ぜず、帯電性の良好な電子写真用トナー組成物を提供することにある。本発明のもう1つの目的は、上記の物性を備えた電子写真用トナーの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、次の構成を採用することにより、上記の課題の解決を可能にした。

(1) 結着樹脂と着色剤とシリコンオイルとシリコン変性樹脂を含有することを特徴とする電子写真用トナー組成物。

【0007】 (2) 結着樹脂と着色剤とシリコンオイルとシリコン変性樹脂を含有する芯物質と、その周囲に設けた外殻とからなることを特徴とする電子写真用カプセルトナー組成物。

【0008】 (3) シリコン変性樹脂が、ポリエステル

・シリコーン共重合体、シリコーングラフトポリエステル、及び、ポリラクトン変性ポリシロキサンから選択された1以上の樹脂であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の電子写真用トナー組成物。

(4) シリコーン変性樹脂の重量平均分子量が1000～100000の範囲にあることを特徴とする上記(3)記載の電子写真用トナー組成物。

(5) シリコーン変性樹脂がシリコーンオイルに対して、0.1～50重量%含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか1つに記載の電子写真用トナー組成物。

【0009】(6) シリコーンオイルの沸点が150℃以上であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の電子写真用トナー組成物。

(7) シリコーンオイルが、ジメチルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、及び、メチルフェニルシリコーンオイルから選択された1以上のものであることを特徴とする上記(6)記載の電子写真用トナー組成物。

(8) シリコーンオイルが結着樹脂に対して、1～30重量%含有することを特徴とする上記(6)又は(7)記載の電子写真用トナー組成物。

【0010】(9) 外殻が、ポリウレタン樹脂及び／又はポリウレタン樹脂、又は、エポキシウレタン樹脂及び／又はエポキシウレタン樹脂であることを特徴とする請求項2記載の電子写真用カプセルトナー組成物。

【0011】(10) 結着樹脂、着色剤、シリコーンオイル及びシリコーン変性樹脂からなる芯物質を溶剤に溶解若しくは分散した後、第1のカプセル殻形成単量体を添加して混合物を形成し、該混合物を水性媒体中に分散して油性液滴を形成し、該油性液滴に存在する溶剤を系外に追い出すとともに、水中に存在する第2の殻形成単量体と液滴界面で重合させ、水中に存在する第2の殻形成単量体と液滴界面で重合させ、外殻を形成することを特徴とする電子写真用カプセルトナー組成物の製造方法。

【0012】

【作用】ヒートロール定着方式において、少量のフューザーオイルを使用し、又は、フューザーオイルを使用せずに、オフセットなく定着するためには、定着時にトナーからシリコーンオイルがフューザーロールに供給される必要がある。しかし、シリコーンオイルは結着樹脂に対して分散性が悪いので、直接トナー中にシリコーンオイルを添加すると、経時的にシリコーンオイルがトナー表面に滲み出て、帯電特性を変化させたり、トナーのブロッキングを発生させたりする。

【0013】そこで、本発明では、定着時以外におけるこの滲み出しを防止するために、シリコーン変性樹脂を用い、結着樹脂へのシリコーンオイルの分散性を改善し、シリコーンオイルを均一に微分散させ、シリコーンオイルのトナー表面への滲み出し防止を可能にした。シ

リコーン変性樹脂を用いないと、トナーへのシリコーンオイルの分散は、直径1～3μm程度の大きさに制約されるが、シリコーン変性樹脂を用いることにより、サブミクロンの直径0.9μm以下に分散させることができる。このような高分散を達成するためには、攪拌速度を1000rpm以上、好ましくは5000rpm以上に保持する必要がある。

【0014】また、カプセルトナーにおいては、結着樹脂にシリコーン変性樹脂とシリコーンオイルを添加した芯物質を用いることにより、芯物質中でのシリコーンオイルの微分散が可能になり、芯物質の表面を樹脂外殻で完全に被覆することが可能になった。また、シリコーンオイルがトナー表面にないため、良好な粉体流動性を保持することができ、経時的な熱的、機械的ストレスに対して変質しない電子写真用トナーの提供を可能にした。

【0015】本発明で使用するシリコーンオイルとしては、常温(25℃)で液状を示すもので、ジメチルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル等のストレートシリコーンオイルや、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、メチルスチレン変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、高級脂肪酸含有シリコーンオイル等の変性シリコーンオイル等を挙げることができる。上記のシリコーンオイルの中で、ジメチルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル及びメチルフェニルシリコーンオイルは、フューザーロールとの離型性が優れているので好適である。

【0016】本発明で使用するシリコーンオイルの沸点は、トナーのブロッキング性に影響するため、沸点が150℃以上、特に200℃以上のものが好ましく用いられる。150℃未満のものでは、トナー表面にシリコーンオイルが移行し易くなる。そして、シリコーンオイルの添加量は、結着樹脂に対して1～50重量%、好ましくは1～30重量%の範囲が適しており、1重量%を下回ると、トナーの耐オフセット性が不十分となり、50重量%を超えると、トナー強度が低下し、複写機内の熱的、機械的ストレスによりトナーが劣化する場合がある。また、シリコーンオイルの粘度は、1～10⁴センチストークス(25℃における)、好ましくは1～10³センチストークス(25℃における)の範囲である。

【0017】本発明のシリコーン変性樹脂は、常温(25℃)において固体状のもので、シリコーンオイルを微分散させるために用いるものであり、結着樹脂成分と相溶性の高い樹脂部分と、シリコーンオイルと相溶性の高い樹脂部分とで構成される。具体的には、ポリエステル

・シリコン共重合体、シリコングラフトポリエステル、ポリラクトン変性ポリシロキサン等を挙げることができる。

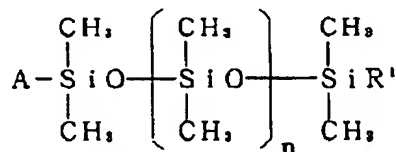
【0018】上記のポリエステル・シリコン共重合体は、ポリエステル部分と、ジメチルポリシロキサン部分を有する共重合体であって、ポリエステル部分が多価カルボン酸及び／又はその誘導体と多価アルコールとの縮重合により得られるものである。多価カルボン酸及び／又はその誘導体としては、ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等のジカルボン酸；無水フタル酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸無水物；テレフタル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、アジピン酸ジメチル等のジカルボン酸の低級アルキルエステルなどを挙げることができる。特に、その主成分は、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸又はその誘導体が好適である。なお、本発明のシリコン変性樹脂には、ゲル状物を生成しない程度の1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸若しくはその無水物、又は、それらの低級アルキルエステル等を少量使用してもよい。

【0019】上記の多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオール、水素化ビスフェノールA、2,2-ジ(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ジ(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン等のジオール化合物を挙げることができる。

【0020】上記のポリエステル・シリコン共重合体のジメチルポリシロキサン部分は、下記〔化1〕式で表されるものが使用される。

【0021】

〔化1〕



【0022】式中、nは3～100、好ましくは8～50の自然数、R¹は炭素原子数1～4の一価の炭化水素基、Aはポリエステルとジメチルポリシロキサンを結合する有機基を表す。nが3未満では離型性、撥水性、滑り性が不十分となり、100を超えるとポリエステル・シリコン共重合体のガラス転移点が低くなったり、被覆組成物にする場合の溶剤への溶解性が低下する。R¹

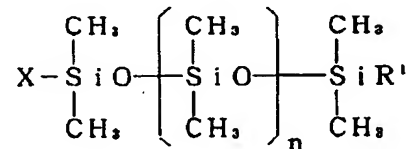
は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、第3ブチル基等を挙げることができる。

【0023】上記のポリエステル・シリコン共重合体の代表的な製造方法として、次の2つの方法を挙げることができる。第一の方法は、ポリエステルが有する水酸基にイソシアネート基含有ジメチルポリシロキサンを反応させる方法である（特開平4-36325号公報、特開平5-43387号公報参照）。

【0024】第二の方法は、前記の多価カルボン酸及び／又はその誘導体と多価アルコールとを縮重合させる際に、片末端の2個のエステル結合を形成することが可能な官能基を有する、下記〔化2〕式で表されるジメチルポリシロキサンを使用して共縮重合させる方法である。

【0025】

〔化2〕



【0026】式中、Xはエステル結合を2個形成することが可能な官能基を有する一価の有機基であり、n及びR¹は〔化1〕式と同じである。Xはその種類を問わないが、前記官能基としては、ジヒドロキシ基、ジカルボキシ基、カルボン酸無水物塩、エポキシ基等が好適である。

【0027】上記のポリエステル・シリコン共重合体のポリエステル部分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）におけるスチレン換算重量平均分子量が1000～100000の範囲、好ましくは1000～50000の範囲が適している。特に、10000を超えると、溶剤への溶解性が低下するので好ましくない。また、ポリエステル・シリコン共重合体のジメチルポリシロキサン部分の比率は3～75重量%の範囲が分散剤に適している。

【0028】また、シリコングラフトポリエステルは、幹ポリマーが多価アルコールと多価カルボン酸及び／又はその誘導体との縮重合により得られるポリエステルであり、枝ポリマーにオルガノポリシロキサンを有するものである。ここで、多価アルコールと多価カルボン酸及び／又はその誘導体は、上記のポリエステル・シリコン共重合体と同様のものを使用することができる。枝ポリマーを形成するポリエステルは、GPCにおけるポリエステル換算の重量平均分子量が2000～100000の範囲にあることが好ましい。上記の重量平均分子量が2000未満では、軟化点が低くなりすぎ、10000を超えると、結着樹脂との相溶性が低下する。

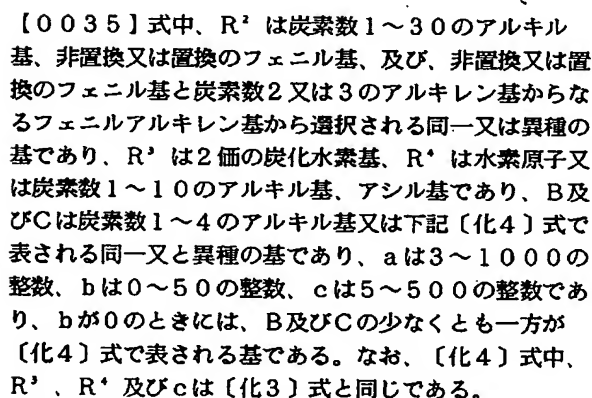
【0029】枝ポリマーを形成するオルガノポリシロキ

* シロキサンを使用して共縮重合させる方法である。

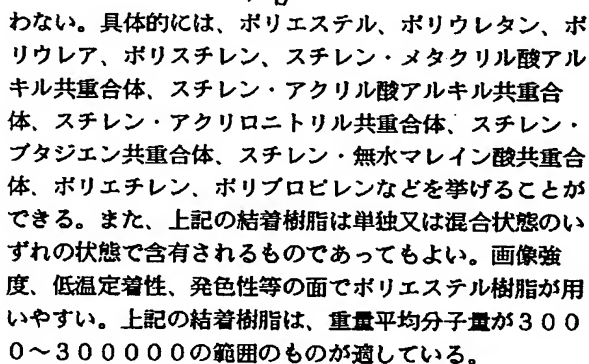
【0031】上記のオルガノポリシロキサンは、片末端の2個のエステル結合を形成することが可能な官能基を有するものであれば、その種類を問わないが、具体的には、ジオール、ジカルボン酸、カルボン酸無水物、エポキシ等が好適な官能基として挙げることができる。

【0033】また、ポリラクトン変性ポリシロキサンは、下記〔化3〕式で表されるシリコーン変性樹脂である。

【化3】

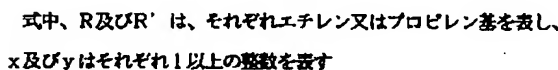


【化4】



【0039】上記のポリエステルとしては、ポリオール成分と多価カルボン酸又はその酸無水物又は低級アルキルエステルとの縮重合よりなる線状ポリエステルが適している。好ましいポリオール成分としては、次の〔化5〕式及び〔化6〕式で表されるジオールを挙げることができる。

【化5】



【化6】 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$

【００３８】本発明で使用する結着樹脂は、シリコーン変性樹脂との相溶性を有するものであればその種類を問

50

(式中、 m は2～6の整数である。)

【0042】上記〔化5〕式で表されるジオールの好ましい例としては、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。

【0043】また、上記〔化6〕式で表されるジオールの好ましい例としては、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等を挙げることができる。上記のジオールは、単独で使用してもよいし、混合状態で使用してもよい。

【0044】一方、多価カルボン酸の好ましい例のうち、2価のカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸などを挙げることができ、3価のカルボン酸としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸などを挙げることができる。これらの多価カルボン酸は、単独で使用してもよいし、混合状態で使用してもよい。

【0045】本発明で使用する着色剤は、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン・オキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C.I.ピグメント・レッド48:1、C.I.ピグメント・レッド122、C.I.ピグメント・レッド57:1、C.I.ピグメント・イエロー97、C.I.ピグメント・イエロー12、C.I.ピグメント・ブルー15:1、C.I.ピグメント・ブルー15:3などを挙げることができ、また、磁性粉も使用することができる。

【0046】次に、マイクロカプセルトナーを形成するための外殻形成樹脂としては、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ウレア系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、尿素・ホルムアルデヒド系樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド系樹脂、スチレン・(メタ)アクリレート共重合体系樹脂、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。これらの樹脂の中で、縮重合系の樹脂及び熱硬化性樹脂が好ましく、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリウレア系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂などが好ましく、特に、ポリウレタン、ポリウレアが好適である。これらの樹脂は単独でもよいし、二種以上併用してもよい。

【0047】外殻を形成する方法としては、界面重合法、相分離法、*in-situ*重合法、液中硬化被覆法、コアセルベーション法等が適用可能である。これらの方法の中でも、水と非混和性の油性相に含まれる疎水

性モノマーが水性相中に微小滴の形で分散し、この水性相に親水性モノマーを存在させて、水性相と油性相の界面で重合させる界面重合法が好ましい。

【0048】界面重合法は、芯物質を水性相中に乳化するために、芯物質は有機溶媒に溶解又は分散して水性相中に添加される。有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等が特に好適である。一方、芯物質に乳化するための水性相には、予め、保護コロイドを含有させてもよい。保護コロイドとしては、水溶性高分子が使用でき、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができるが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体などが特に好ましい。

【0049】なお、水性相及び油性相には、界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ラウリル硫酸ナトリウム塩、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコールエーテル(例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)等を挙げることができる。

【0050】外殻の形成は、有機溶媒に溶解若しくは分散させた芯物質を水性相中に機械力で乳化した後、芯物質の油滴の周囲に高分子物質の膜を形成してマイクロカプセル化して形成される。この場合、高分子物質を生成する反応成分を油滴の内部及び/又は油滴の外部に添加する。本発明で好適に使用されるマイクロカプセル化法は、米国特許第3726504号明細書及び米国特許第3796696号明細書に詳しく説明されている。

【0051】例えば、外殻としてポリウレタンを形成する場合には、第1成分の多価イソシアネート及びこれと反応する第2成分(例えばポリオール)を水性相又はマイクロカプセル化すべき芯物質の油性相中に混合し、水中に乳化分散した後、昇温して油滴界面で界面重合反応を生起させて外殻を形成する。上記の第2成分を例えばポリアミンに置換すれば、ポリウレアが生成する。また、第2成分として多価ヒドロキシ化合物及びポリアミンを使用すれば、公知の重合反応でウレタンとウレアが独立して重合した重合体、ウレタン・ウレランダム共重合体、そのグラフト共重合体及びブロック共重合体の少なくとも1種が生成される。

【0052】上記の反応に使用する多価イソシアネート及びそれと反応する多価ヒドロキシ化合物、ポリアミンについては、米国特許第3281383号明細書、米国特許第3773695号明細書、米国特許第3793265号明細書、特公昭48-40347号公報、特公昭49-24159号公報、特開昭48-80191号公

報、特開昭48-84056号公報に記載のものを使用することができる。

【0053】第1成分の多価イソシアネートとしては、例えば、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類；4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類；4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物等のイソシアネートプレポリマーなどを挙げることができる。

【0054】第二成分の多価ヒドロキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール、芳香族多価アルコール、多価フェノール、ヒドロキシポリエステル、ヒドロキシポリアルキレンエーテル等が挙げられる。例えば、特開昭60-49991号公報に記載された、下記の多価ヒドロキシ化合物を使用できる。

【0055】即ち、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、プロピレンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、グリセリンのエチレンオキシド付加物、ペンタエリスリトールのエチレンオキシド付加物、2-フェニルプロピレングリコール、*m*-キシリレングリコール、*p*-キシリレングリコール、 α 、 α' -ジヒドロキシ-*p*-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族多価アルコール、1,3-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビ

スフェノールAのプロピレンオキシド付加物等の多価フェノールのアルキレンオキシド付加物、4,4-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビスフェノールA、2-(*p,p'*-ジヒドロキシジフェニルメチル)ベンジルアルコール等の多価フェノールなどが挙げられる。

【0056】第二成分のポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、2,5-ジメチルビペラジン、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノエチルアミノプロピルアミン、エポキシ化合物のアミン付加物等を挙げることができる。なお、第二成分として水も使用できる。第一成分中のイソシアネート基1モルに対し、第二成分中の水酸基及び/又はアミノ基の割合は0.02~2モルで使用するのが好ましい。

【0057】以上のようにして、マイクロカプセル状のトナー組成物を調製した後、このトナー組成物を水相から分離し、水洗した後乾燥して熱定着性トナー組成物が製造される。この分離・乾燥のための操作は、通常マイクロカプセル状のトナー組成物を含有するスラリーの乾燥方法などで行うことができる。

【0058】本発明のトナー組成物には、所望により公知の帯電制御剤、定着助剤等の添加剤を含有させてもよい。また、シリカ、チタニア、アルミナ等の流動化剤やポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤等の外添剤を添加することができる。

【0059】本発明のトナー組成物は、キャリアを用いない一成分系現像剤であってもよく、また、キャリアを用いる二成分系現像剤として用いてもよい。特に、二成分系現像剤として用いるのが好ましい。キャリアを使用する場合は、公知のキャリアであれば特に制限されるものではないが、鉄粉系キャリア、フェライト系キャリア、表面コートフェライトキャリア、磁性粉末分散型キャリアが使用できる。

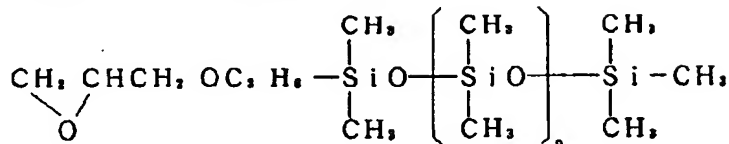
【0060】

【実施例】

(ポリエステル・シリコーン共重合体の合成例) 攪拌装置、温度計、コンデンサー、エステルアダプター及び減圧装置を備えた容量1リットルのガラス製フラスコに、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル73.2g(0.3モル)、テレフタル酸ジメチル135.8g(0.7モル)、2,2-ジ(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン206.4g(0.6モル)、エチレングリコール124.0g(2.0モル)、テトラブチルチタネート0.27g(0.8ミリモル)、下記〔化7〕式で表されるエポキシ基含有ジメ

チルポリシロキサン111.4g(0.2モル)を仕込み、窒素通気下でマントルヒーターで加熱して、160～170℃で6時間脱メタノール反応を行った。その際、エステルアダプターで留去したメタノールは62.*

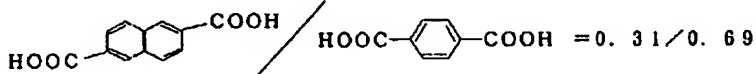
*1gであった。
【0061】
【化7】



【0062】次に、1時間かけて220℃まで昇温した後、220～240℃で20mmHgの減圧下で3時間脱エチレングリコール反応を行った。留去したエチレングリコールは71.2gであった。反応が終了した後、得られたポリマーを室温に冷却し、淡褐色で半透明な固体386.9gを得た。GPCにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量は20000、DSC(示差熱分析装置)によって求めたガラス転移点は66℃、環球法による軟化点は115℃であった。また、水酸基価(JI※

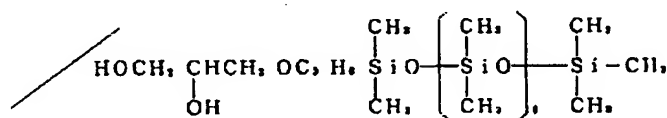
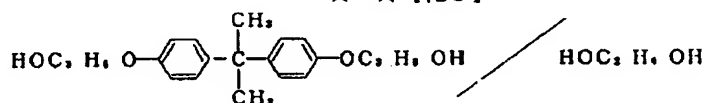
※SK0070)は25.7mgKOH/gであった。また、対応するモノマーの組成は、下記【化8】を示すモル比からなる多価カルボン酸、及び、【化9】を示すモル比からなる多価アルコールであった。さらに、原子吸光分析によるジメチルポリシロキサン定量分析を行ったところ、得られたポリマー中の19.9重量%がジメチルポリシロキサンであった。

【0063】
【化8】



【0064】

★★【化9】



=0.39/0.53/0.08

【0065】(シリコーングラフトポリエステルの合成例)攪拌装置、温度計、コンデンサー、エステルアダプター及び減圧装置を備えた容量1リットルのガラス製フラスコに、テレフタル酸ジメチル196.6g、無水フタル酸37.5g、2,2-ジ(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン285.5g、エチレングリコール157.1g、グリセリン23.3g及びテトラブチルチタネート0.33gを投入し、窒素通気下でマントルヒーターを用いて160～170℃で6時間脱メタノール反応を行った。その間、エステルアダプターで留去したメタノールは61.3gであった。

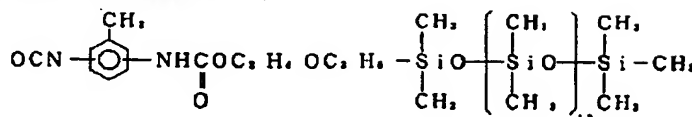
【0066】次いで、1時間かけて220℃まで昇温した後、220～240℃で20mmHgの減圧下に3時間脱エチレングリコール反応を行った。留去したエチレングリコールは120.4gであった。反応を終了した後、得られたポリマーを室温に冷却し、淡褐色で透明な固体のポリエステルポリオール471.4gを得た。得

られたポリエステルポリオールのGPCにおけるポリエステル換算の重量平均分子量は10260で、環球法による軟化点は122℃であり、DSC(示差熱分析装置)によって求めたガラス転移点は67℃であった。また、水酸基価(JIS K0070)は38.6mgKOH/gであった。

40 【0067】次いで、攪拌装置、温度計及びコンデンサーを備えた容量1リットルのガラス製フラスコに、前記合成例で得たポリエステルポリオール150gおよびトルエン300gを投入して60℃で溶解した。次いで、ジブチル錫ジラウレート0.17g及び下記【化10】式で表されるイソシアネート基含有オルガノポリシロキサン17.8gを添加し、窒素通気下で70℃で5時間反応させた。得られた反応液のIRスペクトル分析を行ったところ、反応前に観察されたNCOに起因する2260cm⁻¹の吸収が消失し、メチルポリシロキサンを表す800cm⁻¹、1020cm⁻¹、1094cm⁻¹及び

1260 cm⁻¹の吸収が観察されたところから、反応によって得られた物質は、オルガノポリシロキサンがグラフトされたポリエステルであることが確認された。

* 【0068】
【化10】

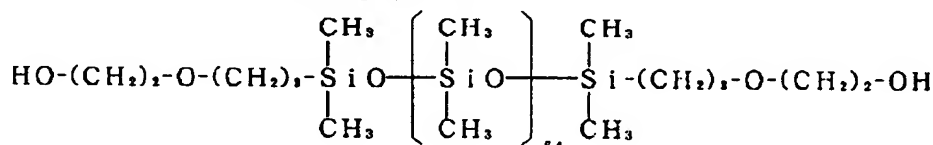


【0069】反応液から溶媒であるトルエンをストリッピングして除去したところ、淡褐色で半透明な固体のシリコーングラフトポリエステル151.2gを得た。得られたシリコーングラフトポリエステルの、GPCにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量は11500であり、環球法により軟化点は97℃、DSCによるガラス転移点は51℃であった。

【0070】（ポリラクトン変性ポリシロキサンの合成例）2リットルのフラスコに、【化11】に示されるシリコーン化合物（水酸価22KOHmg/g）510g（0.1モル）と、ε-カプロラクトン684g（6.※

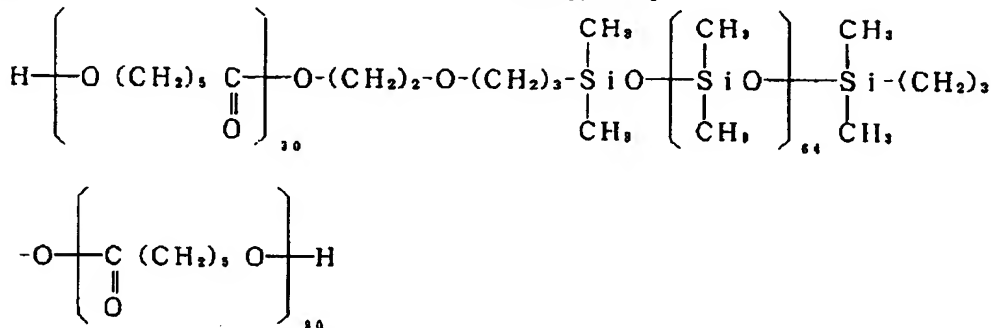
※0モル）を秤取し、これに触媒としてのテトラブチルチタネート0.24gを添加した後、窒素ガスを通じながら130~140℃で10時間攪拌下で反応させたところ、融点が54℃の下記【化12】で表されるポリカプロラクトン変性ポリシロキサンが1170g得られた。得られたポリラクトン変性ポリシロキサンのGPCにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量は12000であった。

【0071】
【化11】



【0072】

★ ★ 【化12】



【0073】【実施例1】線状ポリエステル樹脂（ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物／フマル酸からなるポリエステル（Mn：4000、Mw：9000、Tg：43℃、Tm：80℃、酸価：2.7、水酸価：34.4）20部、銅フタロシアニン顔料20部、及び、酢酸エチル200部を添加し、サンドミルで混合して分散液を得た。この分散液15部に酢酸エチル20部を添加し、上記線状ポリエステル19.35部、架橋型ポリエステル樹脂（ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物／ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物／テレフタル酸／無水トリメリット酸／ドデシルコハク酸からなるポリエステル（Mn：5600、Mw：9400、Tg：60℃、Tm：115℃、酸価：10、水酸価：20）9部、ジメチルシリコーンオ

イル（25℃における粘度：100cSt）1.5部、及び、上記（ポリエステル・シリコーン共重合体の合成例）で得た共重合体0.15部を加えて溶解混合した。さらに、ミキサーで回転速度15000rpmで1分間攪拌してシリコーンオイルの微分散操作を行った。そして、外殻材として、シリルイソシアネート（松本交商社製、SI310）0.9部、及び、キシリレンジイソシアネートを3モルとトリメチロールプロパンを1モルからなる付加物（武田薬品工業社製、タケネートD110N）3部を混合して油性相を調整した。

【0074】次いで、カルボキシメチルセルロース（重合度：900）の2重量%水溶液120部に、前記油性相60部をミキサーで混合し、平均粒子サイズ5μmの水中油型エマルジョンを形成した。このエマルジョンに

0.4重量%のn-プロピルアミン水250部を添加し、40℃の恒温槽で3時間攪拌しながら界面重合反応を行うと同時に酢酸エチル脱溶媒を行った。なお、n-プロピルアミン水は外殻の壁厚制御のために用いた。得られた界面重合粒子から遠心分離機により水性相を除去し、その後、洗浄水を加えて攪拌しながらカプセル粒子を再分散させた。この洗浄操作を6回行った後、凍結乾燥して粉体状のカプセル粒子を得た。この粉体状のカプセル粒子100部に対し、疎水性酸化チタン（日本アエロジル社製、T805）2部を添加し、混合してカプセルトナーを調製した。

【0075】このカプセルトナーを複写機（富士ゼロックス社製、Aカラー）にセットし、フューザーオイルの供給を止め、実質的にフューザーオイルのない状態で複写を行ったところ、オフセットの発生はなく、良好な画像が得られた。また、OHPフィルムに同様に画像を複写したところ、良好な透明性を有しており、発色も良好であった。上記の複写試験において、定着開始温度を調べたところ、130℃であり、低い温度でも定着できることが分かった。さらに、1万枚の複写テストを実施したところ、画像劣化もなく、安定した画像が得られた。

【0076】〔実施例2〕実施例1において、（ポリエステル・シリコン共重合体の合成例）で得た共重合体の代わりに、（シリコングラフトポリエステル合成例）で得たシリコングラフトポリエステルを用いた以外は実施例1と同様にしてカプセルトナーを作成し、実施例1と同様に評価したところ、オフセットの発生はなく、良好な画像が得られた。また、OHPフィルムに同様に画像を複写したところ、良好な透明性を有しており、発色も良好であった。上記の複写試験において、定着開始温度を調べたところ、130℃であり、低い温度でも定着できることが分かった。さらに、1万枚の複写テストを実施したところ、画像劣化もなく、安定した画像が得られた。

【0077】〔実施例3〕実施例1において、（ポリエステル・シリコン共重合体の合成例）で得た共重合体の代わりに、（ポリラクトン変性ポリシロキサン合成例）で得たポリラクトン変性ポリシロキサンを用いた以外は実施例1と同様にしてカプセルトナーを作成し、実施例1と同様に評価したところ、オフセットの発生はなく、良好な画像が得られた。また、OHPフィルムに同様に画像を複写したところ、良好な透明性を有しており、発色も良好であった。上記の複写試験において、定着開始温度を調べたところ、130℃であり、低い温度でも定着できることが分かった。さらに、1万枚の複写テストを実施したところ、画像劣化もなく、安定した画像が得られた。

【0078】〔比較例1〕実施例1において、（ポリエステル・シリコン共重合体の合成例）で得た共重合体を省略した以外は実施例1と同様にしてカプセルトナー

を作成した。このカプセルトナーを電子顕微鏡で観察したところ、トナー表面に穴が開いており、シリコンオイルがトナー外に流出していることが分かった。また、このカプセルトナーを上記の複写機にセットして複写テストを行ったが、シリコンオイル流出のために、画像は全く得られなかった。

【0079】〔実施例4〕実施例4及び実施例3で用いた結着樹脂（線状若しくは架橋型のポリエステル）の代わりに、スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体（共重合の重量比80:20、Mn:6000、Mw:21000、Tg:49.1℃）を用いた以外、全て実施例3と同様にしてカプセルトナーを作成した。得られたカプセルトナーのシリコンオイルへの分散性をTEMで調べたところ、直径約0.5μmと良好であり、45℃、50%RHの環境で24時間保存してトナーブロッキング性を調べたところ、ブロッキングの発生は認められず、極めて良好な状態を保持していた。

【0080】このカプセルトナーを複写機（富士ゼロックス社製、Aカラー）にセットし、フューザーオイルの供給を止め、実質的にフューザーオイルのない状態で130~200℃で複写を行ったところ、オフセットの発生はなく、良好な画像が得られた。また、OHPフィルムに同様に画像を複写したところ、良好な透明性を有しており、発色も良好であった。上記の複写試験において、定着開始温度を調べたところ、130℃であり、低い温度でも定着できることが分かった。さらに、1万枚の複写テストを実施したところ、画像劣化もなく、安定した画像が得られた。

【0081】〔実施例5〕線状ポリエステル樹脂（ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物/フマル酸からなるポリエステル（Mn:5000、Mw:10000、Tg:51℃、Tm:100℃、酸価:3、水酸価:30）70部、架橋ポリエステル樹脂（ビスフェノールAエチレンオキシド付加物/ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物/テレフタル酸/無水トリメリット酸/ドデセニルコハク酸からなり、Tg:60℃、Tm:115℃、酸価:10、水酸価:20）30部、ジメチルシリコンオイル（信越シリコン社製、KF96-1000）6部、及び、実施例3で用いたポリラクトン変性ポリシロキサン0.12部を混合し、ニーダで混練した後、粉碎分級して平均粒径が7μmのトナーを作成した。

【0082】実施例1と同様に評価した。結果は下記のとおりである。

オイル分散性： 平均直径0.4μm（TEM観察より）

耐オフセット性： フューザーオイル無しで200℃まで良好であった。

トナーブロッキング性： 45℃、50%RHで24時間トナーブロッキングは生じなかった。

19

低温定着性： 150℃で定着可能

【0083】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用し、シリコーン変性樹脂を配合することにより、トナー中にシリコーンオイルを微分散させることができ、トナー表面にシ*

20

* リコーンオイルのしみ出しを防止することができ、その結果、耐オフセット性を向上させることができる。これらをカプセルトナーに適用することにより、芯物質中のシリコーンオイルのブリードを防止することができ、耐ブロッキング性を改善することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

B01J 13/14

G03G 9/087

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

9342-4D

B01J 13/02

G03G 9/08

B

384